

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2004 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

07207226     \*\*Image available\*\*

OLED DEVICE

PUB. NO.:        2002-075658    [JP 2002075658    A]

PUBLISHED:      March 15, 2002 (20020315)

INVENTOR(s):    RAYCHAUDHURI PRANAB K

                 TANG CHING W

                 MADATHIL JOSEPH K

APPLICANT(s):   EASTMAN KODAK CO

APPL. NO.:      2001-245372    [JP 2001245372]

FILED:           August 13, 2001 (20010813)

PRIORITY:       00 636494 [US 2000636494], US (United States of America),

                 August 11, 2000 (20000811)

INTL CLASS:     H05B-033/22; H05B-033/10; H05B-033/14

#### ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an OLED device with reduced sputtering damages.

SOLUTION: An OLED device consists of: a) a substrate, b) an anode formed from a conductive material on the substrate, c) a luminous layer which includes an electroluminescent material arranged on the anode, d) a buffer structure including at least two layers which are a first buffer layer consisting of alkaline halide arranged on the luminous layer and a second buffer layer consisting of phthalocyanine arranged on the first buffer layer, and, e) a sputtered cathode layer having an alkali metal-containing alloy arranged on the buffer structure.

COPYRIGHT: (C) 2002, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

# 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-75658

(P 2 0 0 2 - 7 5 6 5 8 A)  
(43) 公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> H05B 33/22	識別記号	F I H05B 33/22	テーマコード (参考) Z 3K007 B D A
33/10 33/14		33/10 33/14	
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全11頁)			

(21) 出願番号 特願2001-245372 (P 2001-245372)  
(22) 出願日 平成13年8月13日 (2001.8.13)  
(31) 優先権主張番号 09/636494  
(32) 優先日 平成12年8月11日 (2000.8.11)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590000846  
イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国, ニューヨーク14650, ロ  
チェスター, ステイト ストリート343  
(72) 発明者 プラナブ ケー. レイチャウドハリ  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14612,  
ロチェスター, ジェイ ピー レーン 14  
7  
(72) 発明者 チン ダブリュ. タン  
アメリカ合衆国, ニューヨーク 14625,  
ロチェスター, パーク レーン 176  
(74) 代理人 100077517  
弁理士 石田 敬 (外5名)

最終頁に続く

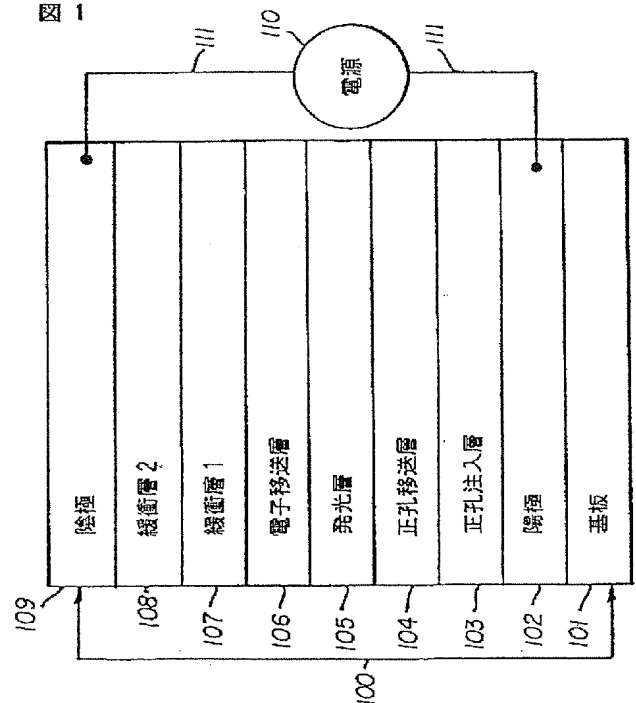
(54) 【発明の名称】 OLED 装置

(57) 【要約】

【課題】 スパッタリングによる損傷が低減された OLED 装置を提供することが目的である。

【解決手段】 a) 基板; b) 前記基板上の、導電性材料から形成された陽極; c) 前記陽極上に配備された、エレクトロルミネセンス材料を有する発光層; d) 少なくとも2層: 前記発光層上に配備され且つアルカリ性ハロゲン化物を含有する第一緩衝層及び前記第一緩衝層上に配備され且つフタロシアニンを含有する第二緩衝層を含む緩衝構造; e) 前記緩衝構造上に配備された、アルカリ金属含有合金を有するスパッター陰極層を含んでなる OLED 装置、並びにその製造方法。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 基板；

b) 前記基板上の、導電性材料から形成された陽極；

c) 前記陽極上に配備された、エレクトロルミネセンス材料を有する発光層；

d) 少なくとも2層：前記発光層上に配備され且つハロゲン化アルカリを含有する第一緩衝層、及び前記第一緩衝層上に配備され且つフタロシアニンを含有する第二緩衝層を含む緩衝構造；並びに

e) 前記緩衝構造上に配備された、アルカリ金属含有合金を有するスパッター陰極層を含んでなるOLED装置。 10

【請求項2】 a) 基板；

b) 前記基板上の、導電性材料から形成された陽極；

c) 前記陽極上に配備された正孔注入層；

d) 前記正孔注入層上に配備された正孔移送層；

e) 前記正孔移送層上に配備された、エレクトロルミネセンス材料を有する発光層；

f) 前記発光層上に配備された電子移送層；

g) 少なくとも2層：前記電子移送層上に配備され且つハロゲン化アルカリを含有する第一緩衝層及び前記第一緩衝層上に配備され且つフタロシアニンを含有する第二緩衝層を含む緩衝構造；並びに 20

h) 前記緩衝構造上に配備された、アルカリ金属含有合金を有するスパッター陰極層を含んでなるOLED装置。

【請求項3】 a) 基板を用意し；

b) 前記基板上に、導電性材料の陽極を形成し；

c) 前記陽極上に配備された、エレクトロルミネセンス材料を有する発光層を蒸着させ； 30

d) 少なくとも2層：前記発光層上に配備され且つハロゲン化アルカリを含有する第一緩衝層及び前記第一緩衝層上に配備され且つフタロシアニンを含有する第二緩衝層を含む緩衝構造を形成し；そして

e) 前記緩衝構造上に配備された、アルカリ金属含有合金を有する陰極層をスパッターする工程を含んでなるOLED装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、スパッター陰極を用いる、有機発光ダイオード装置、及びそのような装置の製造方法に関する。 40

## 【0002】

【従来の技術】有機発光装置(OLED)としても知られている、有機エレクトロルミネセンス装置(OEL装置)は、フラットパネルディスプレイ用途において有用である。この発光装置は、高輝度効率の赤、緑、青色を生じるようにデザインすることができ、2、3ボルトのオーダーの低い駆動電圧で稼動可能であり、斜め角度から見えるので魅力的である。これらの特徴は、陽極と 50

陰極の間に挟まれた多重層有機薄膜フィルムを含む基本的なOLED構造から導かれる。Tang等は、米国特許第4,769,292号及び第4,885,211号にこのような構造を開示している。通常のOLED構造は、各層が典型的に200~300Åのオーダーの厚さを有する正孔移送層及び電子移送層の二層有機多重層を含む。陽極材料は通常光学的に透明なインジウムスズ酸化物(ITO)ガラスであり、これらはまたOLEDのための基板としても作用する。通常、陰極は金属薄フィルムである。

【0003】OLEDの作成においては、蒸着を用いる。この方法を用いて、真空中において有機層を薄フィルム状でITOガラス基板上に蒸着し、その後陰極層を蒸着する。陰極蒸着法の中で、抵抗加熱又は電子線加熱が、最も適切であることが判明している。この方法は有機層に損傷を与えないからである。しかしながら、陰極層の作成には、これらの方法を回避することが強く望まれている。これは、これらの方法が、非効率的な方法だからである。低コスト製造を実現するためには、OLED作成に特異的な実証済みの強健な高処理量の工業的方法を、採用し且つ発展させなければならない。多くの工業界では、薄フィルム蒸着のために選ばれた方法として、スパッタリングが用いられてきた。緻密で接着性の高い相似コーティングが可能であり、サイクル時間が短く、コーティング室のメンテナンスが低く、材料の使用効率が高いことが、スパッタリングの利点である。

【0004】高エネルギー蒸着法、例えば、スパッタリングを用いるOLED陰極層の作成は、通常行われなない。これは有機層へ与えることがある損傷及びそれによるOLED性能の劣化のためである。スパッター蒸着は、エネルギーの中性状態、電子、正イオン、陰イオン、並びにその上に陰極を蒸着すべき有機層に損傷を与えることがある励起状態からの発光からなる複雑な環境において行われる。

【0005】Liao等(Appl. Phys. Lett. 75, 1619, 1999)は、X線及び紫外線光電子分光学を用いて、100eVのAr<sup>+</sup>照射によりAlq表面に誘起される損傷について研究した。コア・レベルの電子密度曲線から、Alq分子中のN-AlとC-O-Al結合の一部が破壊されることが判明した。価電子帯構造も大幅に変化し、金属様導電性表面が形成されたことを意味する。電子がAlq層に陰極から注入されると、OLEDにおいて無放射消光を引き起こし、また電氣的欠乏となることを示唆している。

【0006】陰極をスパッター蒸着する際、Alq表面は、数百ボルトで高照射量のAr<sup>+</sup>衝撃を受ける。Hung等(J. Appl. Phys. 86, 4607, 1999)により示されているように、僅か9x10<sup>14</sup>/cm<sup>2</sup>の照射量で価電子帯構造を変化させた。しかしながら、陰極をAlq上にAr雰囲気中でスパッタリン 50

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 a) 基板；

b) 前記基板上の、導電性材料から形成された陽極；

c) 前記陽極上に配備された、エレクトロルミネセンス材料を有する発光層；

d) 少なくとも2層：前記発光層上に配備され且つハロゲン化アルカリを含有する第一緩衝層、及び前記第一緩衝層上に配備され且つフタロシアニンを含有する第二緩衝層を含む緩衝構造；並びに

e) 前記緩衝構造上に配備された、アルカリ金属含有合金を有するスパッター陰極層を含んでなるOLED装置。

## 【請求項2】 a) 基板；

b) 前記基板上の、導電性材料から形成された陽極；

c) 前記陽極上に配備された正孔注入層；

d) 前記正孔注入層上に配備された正孔移送層；

e) 前記正孔移送層上に配備された、エレクトロルミネセンス材料を有する発光層；

f) 前記発光層上に配備された電子移送層；

g) 少なくとも2層：前記電子移送層上に配備され且つハロゲン化アルカリを含有する第一緩衝層及び前記第一緩衝層上に配備され且つフタロシアニンを含有する第二緩衝層を含む緩衝構造；並びに

h) 前記緩衝構造上に配備された、アルカリ金属含有合金を有するスパッター陰極層を含んでなるOLED装置。

## 【請求項3】 a) 基板を用意し；

b) 前記基板上に、導電性材料の陽極を形成し；

c) 前記陽極上に配備された、エレクトロルミネセンス材料を有する発光層を蒸着させ；

d) 少なくとも2層：前記発光層上に配備され且つハロゲン化アルカリを含有する第一緩衝層及び前記第一緩衝層上に配備され且つフタロシアニンを含有する第二緩衝層を含む緩衝構造を形成し；そして

e) 前記緩衝構造上に配備された、アルカリ金属含有合金を有する陰極層をスパッターする工程を含んでなるOLED装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、スパッター陰極を用いる、有機発光ダイオード装置、及びそのような装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 有機発光装置(OLED)としても知られている、有機エレクトロルミネセンス装置(OEL装置)は、フラットパネルディスプレイ用途において有用である。この発光装置は、高輝度効率の赤、緑、青色を生じるようにデザインすることができ、2、3ボルトのオーダーの低い駆動電圧で稼動可能であり、斜め角度から見えるので魅力的である。これらの特徴は、陽極と

陰極の間に挟まれた多重層有機薄膜フィルムを含む基本的なOLED構造から導かれる。Tang等は、米国特許第4,769,292号及び第4,885,211号にこのような構造を開示している。通常のOLED構造は、各層が典型的に200~300Åのオーダーの厚さを有する正孔移送層及び電子移送層の二層有機多重層を含む。陽極材料は通常光学的に透明なインジウムスズ酸化物(ITO)ガラスであり、これらはまたOLEDのための基板としても作用する。通常、陰極は金属薄フィルムである。

【0003】 OLEDの作成においては、蒸着を用いる。この方法を用いて、真空中において有機層を薄フィルム状でITOガラス基板上に蒸着し、その後陰極層を蒸着する。陰極蒸着法の中で、抵抗加熱又は電子線加熱が、最も適切であることが判明している。この方法は有機層に損傷を与えないからである。しかしながら、陰極層の作成には、これらの方法を回避することが強く望まれている。これは、これらの方法が、非効率的な方法だからである。低コスト製造を実現するためには、OLED作成に特異的な実証済みの強健な高処理量の工業的方法を、採用し且つ発展させなければならない。多くの工業界では、薄フィルム蒸着のために選ばれた方法として、スパッタリングが用いられてきた。緻密で接着性の高い相似コーティングが可能であり、サイクル時間が短く、コーティング室のメンテナンスが低く、材料の使用効率が高いことが、スパッタリングの利点である。

【0004】 高エネルギー蒸着法、例えば、スパッタリングを用いるOLED陰極層の作成は、通常行われない。これは有機層へ与えることがある損傷及びそれによるOLED性能の劣化のためである。スパッター蒸着は、エネルギーの中性状態、電子、正イオン、陰イオン、並びにその上に陰極を蒸着すべき有機層に損傷を与えることがある励起状態からの発光からなる複雑な環境において行われる。

【0005】 Liao等( Appl. Phys. Lett. 75, 1619, 1999)は、X線及び紫外線光電子分光を用いて、100eVのAr+照射によりAlq表面に誘起される損傷について研究した。コアレベルの電子密度曲線から、Alq分子中のN-AlとC-O-Al結合の一部が破壊されることが判明した。価電子帯構造も大幅に変化し、金属様導電性表面が形成されたことを意味する。電子がAlq層に陰極から注入されると、OLEDにおいて無放射消光を引き起こし、また電氣的欠乏となることを示唆している。

【0006】 陰極をスパッター蒸着する際、Alq表面は、数百ボルトで高照射量のAr+衝撃を受ける。Hung等( J. Appl. Phys. 86, 4607, 1999)により示されているように、僅か $9 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ の照射量で価電子帯構造を変化させた。しかしながら、陰極をAlq上にAr雰囲気中でスパッタリン

グするとその装置の性能を劣化させるであろう。

【0007】スパッタリングによる損傷は、蒸着パラメーターを適切に選択することにより、少なくともある程度まで制御可能である。ヨーロッパ特許出願第0876086A2号、第0880305A1号及び第0880307A2号において、TDK CorporationのNakaya等は、スパッタリング技法による陰極の蒸着方法を開示している。すべての有機層を蒸着した後、なお真空を維持しながら、蒸発系からスパッタリング系に装置を移送し、そこで陰極層を発光層上に直接付着させた。この陰極は、0.1~20a%のLiを含み、Cu、Mg及びZrの少なくとも1つを更に含有するAl合金であり、ある場合は保護オーバーコート有するものであった。緩衝層を用いずにこのように製造したOLED装置は、有機層/電極の接触面での接着性が良好で、駆動電圧が低く、効率がよくしかもダークポイントの発生速度が遅いと主張している。Grothe等は、ドイツ特許出願第19807370C1号において、Li含有量が比較的高く、且つMn、Pb、Pd、Si、Sn、Zn、Zr、Cu及びSiCから選ばれた1種以上の追加の元素を含有するAl:Li合金のスパッター陰極もまた開示している。これらの例のすべてにおいては、緩衝層は用いられていないが、なお低ボルトでエレクトロルミネセンスが発生している。スパッタリング損傷の一部は、低蒸着速度を用いることにより制御可能であった。スパッタリング電圧を低下させることにより、有機層に及ぼす損傷は低減できることが容易に予測される。しかしながら、低電圧では、蒸着速度が実施不可能な程低くなることがあり、スパッタリングの利点が低減するか又は失われる。

【0008】高スピードスパッタリングを実現するためには、電子移送層/発光層上にプラズマ抵抗性コーティングが必要かもしれない。強健な分子を含有する層が、陰極スパッタリング蒸着の際、発光層及び他の下側層に及ぼす損傷をかなり低減するのに効果的であることが知られている。しかしながら、この緩衝層は、プラズマ抵抗性であることに加えて、その装置の稼動を妨害してはならず、しかもできるだけその装置の性能を保持しなければならない。Hung等(J. Appl. Phys. 86, 4607, 1999)は、陰極の高エネルギー蒸着を許容する陰極緩衝層の使用を開示している。この陰極は、ドーパント、例えば、Liを含有し、このLiは緩衝層を介して拡散すると信じられており、有機発光構造と緩衝層の間に電子注入層を形成する。ヨーロッパ特

許出願第0982783A2号において、Nakaya等はAl:Li合金の陰極を開示している。この陰極は、発光層と陰極の間に蒸着した、ポルフィリン又はナフタセン化合物から構成される緩衝層を用いてスパッタリングすることにより製造された。スパッター電極を含有する装置は、駆動電圧が低く、効率がよくそしてダークポイント成長を遅らせることができた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、スパッタリングによる損傷が低減されたOLED装置を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】前記目的は、OLED陰極の蒸着方法としてスパッタリングを用いることにより、そしてa)基板；

b) 前記基板上の、導電性材料から形成された陽極；

c) 前記陽極上に配備された、エレクトロルミネセンス材料を有する発光層；

d) 少なくとも2層；前記発光層上に配備され且つハロゲン化アルカリを含有する第一緩衝層、及び前記第一緩衝層上に配備され且つフタロシアニン含有する第二緩衝層を含む緩衝構造；並びに

e) 前記緩衝構造上に配備された、アルカリ金属含有合金を有するスパッター陰極層を含んでなるOLED装置により達成される。

【0011】本発明の利点は、陰極のスパッタリング損傷を、OLED装置及びディスプレイにおいて低減することができることである。本方法によれば、高くしかも均一な蒸着速度が得られ、高処理量及び広面積基板に好適である。

【0012】2緩衝層を有する本発明による緩衝構造は、1層のみの緩衝層を有するがその他は同一構造の装置と比較して、実質的に優れた性能を示す。

【0013】本発明の別の利点は、スパッタリング蒸着法により製造したOLED装置は、低駆動電圧で効果的であり且つ作動可能であることである。

【0014】

【発明の実施の形態】本明細書においては、有機発光ダイオード装置の各種層の名称及び作動特性を表すのに略号を用いる。参考のために、それらの略号を表1に示す。

【0015】

【表1】

表1

OLED	有機発光ダイオード
ITO	インジウムスズ酸化物
HIL	正孔注入層
HTL	正孔移送層
EML	発光層
ETL	電子移送層
NPB	4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニル アミノ]ビフェニル(NPB)
Alq	トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム
G545T	1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8- i]キノリジン-11-オン, 10-(2-ベンゾ チアゾリル)-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-(9CI)
ADN	9, 10-ジ(2-ナフタレニル)アントラセン
DCJTb	4-(ジシアノメチレン)-2-tert-ブチル-6-(1, 1, 7, 7-テトラメチルジュロリジル-9-エニ)- 4H-ピラン
TBP	2, 5, 8, 11-テトラキス(1, 1-ジメチルエチ ル)ペリレン
CuPc	銅フタロシアニン
Mg:Ag	マグネシウム銀合金
Al:Li	アルミニウムリチウム合金
Ag:Li	銀リチウム合金

【0016】図1に戻ると、本発明のOLED装置100は、基板101、陽極102、正孔注入層(HIL)103、正孔移送層(HTL)104、発光層(EML)105、電子移送層(ETL)106、2層の緩衝層107及び108、並びに陰極109を含む。作動の際、陽極と陰極を、導電体111を介して電源110に接続し、電流を有機層中に流し、OLED装置から発光又はエレクトロルミネセンスを得る。陽極及び陰極の光学透明度次第で、エレクトロルミネセンスを陽極側又は陰極側から視ることができる。エレクトロルミネセンスの強度は、OLED装置を通過する電流量に依存し、この電流量は有機層の輝度及び電気特性並びに接触電極の電荷注入特性に依存する。

【0017】OLED装置を構成する各種層の組成及び機能を以下に述べる：基板101としては、ガラス、セラミックス又はプラスチックが挙げられる。OLED装置の作成には、高温処理を要しないので、100℃のオーダーの処理温度に耐えうる任意の基板が有用であり、大部分の熱可塑性物質が含まれる。基板は、硬質板、可撓性シート、又は曲面の形態をとることができる。基板101としては、電子裏面を有する支持体が挙げられ、したがって、電子アドレス素子及びスイッチ素子を含有する活性マトリックス基板が挙げられる。このような活性マトリックス基板の例としては、CMOS回路素子を有する単結晶ケイ素ウェファ、高温ポリケイ素薄フィルムトランジスターを有する基板、低温ポリケイ素薄フィルムトランジスターを有する基板、非晶質ケイ素トランジスターを有する基板、又は薄フィルムト

ランジスター、及びOLED装置にアドレスし駆動するために用いられる他の回路素子を有する任意の基板が挙げられる。

【0018】陽極102は、陰極と比較して正の電位がOLEDにかけられた場合、有機層に正孔を注入する機能を提供する。例えば、米国特許第4,720,432号には、インジウムスズ酸化物(ITO)が、比較的高い仕事関数を有するので、効果的な陽極を形成することが示されている。ITOフィルムそれ自身は透明なので、ITOをコーティングしたガラスは、OLED装置作成用の効果的な支持体を提供する。他の好適な陽極材料としては、高仕事関数の金属、例えば、Au, Pt, Pd又はこれらの金属の合金が挙げられる。

【0019】正孔注入層(HIL)103は、陽極から有機層中への正孔注入の効率を高める機能を提供する。例えば、米国特許第4,885,211号は、ポルホリン化合物又はフタロシアニン化合物が、正孔注入層として有用であり、その結果輝度効率及び作動安定性が高められることを示している。他の好ましいHIL材料としては、プラズマ補助蒸着により蒸着したフッ素化ポリマーである、CF<sub>x</sub> (0<x≤2)が挙げられる。CF<sub>x</sub>の製造方法及び特性は周知であり、米国特許第5,972,247号にも開示されている。

【0020】正孔移送層(HTL)104は、正孔を発光層(EML)105に移送する機能を提供する。HTL材料としては、同一人に譲渡された米国特許第4,720,432号に開示されているような各種の芳香族アミンが挙げられる。HTL材料の好ましいものとして

30

40

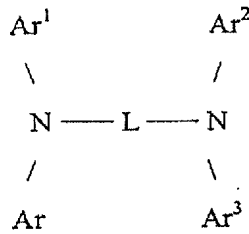
50

7

は、次式(I)のテトラアリアルジアミンが挙げられる:

【0021】

【化1】



(I)

【0022】(式中、Ar, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>は、独立して、フェニル、ピフェニル及びナフチル部分から選ばれ; Lは、二価のナフチレン部分又はd<sub>n</sub>であり; dは、フェニレン部分であり; nは、1~4の整数であり; そしてAr, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>の少なくとも1個は、ナフチル部分である)。

【0023】選択された芳香族第三アミン(を含有する縮合芳香族環)の有用例は、以下の通りである:

4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル(NPB)

4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]-p-ターフェニル。

4, 4'-ビス[N-(2-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル

1, 5-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ナフタレン

4, 4'-ビス[N-(2-ピレニル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル。

4, 4'-ビス[N-(2-ペリレニル)-N-フェニルアミノ]ピフェニル。

2, 6-ビス(ジ-p-トリルアミノ)ナフタレン

2, 6-ビス[ジ-(1-ナフチル)アミノ]ナフタレン

図1の発光層105は、この層で正孔と電子の再結合の結果として光を発生させる機能を提供する。好ましい態様の発光層は、1種以上の蛍光色素でドーピングされたホスト材料である。このホストドーパント組成物を用いて高効率のOLED装置を構成することができる。同時に、EL装置のカラーを、共通のホスト材料で異なる発光波長の蛍光色素を用いることにより調整することができる。同一人に譲渡されたTang等の米国特許第4, 769, 292号は、このドーパントスキームを、ホスト材料としてAlqを用いるOLED装置についてかなり詳細に開示している。Tang等の米国特許第4, 769, 292号に述べられているように、発光層は緑発光ドーピング化材料、青発光ドーピング化材料又は赤発光ドーピング化材料を含有することができる。

8

【0024】好ましいホスト材料としては、8-キノリノール金属キレート化合物のクラスが挙げられ、これらのキレート金属は、例えば、Al, Mg, Li, Znである。別の好ましいクラスのホスト材料としては、Shi等の米国特許第5, 935, 721号に開示されているような、アントラセン誘導体、例えば、9, 10ジナフチルアントラセン; 9, 10ジアントリルアントラセン; アルキル置換9, 10ジナフチルアントラセンが挙げられる。

10 【0025】ドーパント材料としては、大部分の蛍光性及び磷光性の色素及び顔料が挙げられる。好ましいドーパント材料としては、クマリン、例えば、クマリン6、ジシアノメチレンピラン、例えば、4-ジシアノメチレン-4Hピランが挙げられ、これらはTang等の米国特許第4, 769, 292号及びChen等の米国特許第6, 020, 078号に開示されている。

【0026】図1の電子移送層106は、陰極から注入された電子を発光層105に運ぶ機能を提供する。有用材料としては、Shi等の米国特許第5, 645, 948号に開示されているような、Alq、ベンザゾールが挙げられる。

【0027】図1の緩衝層1(107)及び緩衝層2(108)は、陰極蒸着の際のスパッター損傷を制御し、それによりOLED装置の性能を保持又は高める機能を提供する。従来技術と対照的に、両緩衝層が、スパッター損傷を最小化するのに必要であることが判明している。電子移送層と隣接する緩衝層1は、ハロゲン化アルカリに属する材料を含む。好ましい材料としては、LiF, NaCl, KI, CsF, CsIが挙げられる。これらの材料は、昇華性であり、慣用の蒸着法を用いて薄フィルム状に蒸着させることができる。それらは、電気絶縁体であるので、これらの材料を用いる緩衝層1にとって有用な厚さ範囲は、100オングストローム以下であるべきである。好ましい厚さ範囲は、3nmオングストローム未満であって、0nmより厚いことである。

【0028】図1の緩衝層2(108)は、フタロシアニンを含む。有用材料としては、Neil B. McKownによる論文「フタロシアニン材料」、Cambridge University Press, 1998、第3頁に記載されているフタロシアニンが挙げられる。銅フタロシアニンは、電子移送層として、並びに陰極のスパッタリング蒸着の際に有機層に加えられる損傷を制御するための緩衝層として有用であることが、Hung等(J. Appl. Phys. 86, 4607, 1999)により示されている。しかしながら、この発明の実施例に示されるように、緩衝層1が存在しないと、緩衝層2はスパッター損傷を低減する際の効果がかなり低く、OLED装置の輝度効率が低下し、駆動電圧が高くなる結果となる。陰極スパッター損傷を最小化するためには、本発明による緩衝層1及び緩衝層2の両

者を配備することが必要である。これらの2層を使用することにより得られる利点は、実際全く予想せざることであった。緩衝層の順序が、有機層への損傷を最小化するのに重要であることに留意すべきである。すなわち、緩衝層1は、電子移送層に隣接して配備するのが好ましく、緩衝層2は、緩衝層1の上に配備する。緩衝層2の厚さは200nm未満で、0nmより厚い範囲内であるべきである。緩衝層2の好ましい厚さ範囲は、5~100nmである。好ましい材料としては、金属、又は金属-非含有フタロシアニン、ポルホリン化合物、芳香族6重体、例えば、E. Clarによる「芳香族6重体」、John Wiley & Sons、1972に記載されているものが挙げられる。

【0029】図1の陰極(109)は、電子をOLED有機層に注入する機能を提供する。スパッター蒸着が好ましく、この方法が強健な薄フィルム蒸着法だからである。本研究に用いられるスパッタリング法は、以下の通りである：緩衝層2の蒸着後、これらの装置を真空室からスパッター室に移動させる。スパッタリング装置は、直径2インチ(5.08cm)のDCスパッターガン及び1KWDCの電源を備えていた。この研究で用いられたターゲットは、3重量%のLi及び97重量%のAl並びに0.3重量%のLi及び99.7重量%のAgであった。

【0030】基板を、前記ターゲット上の回転木馬タイプのステージ上に載置した。ターゲットと基板の距離は3インチ(7.62cm)であった。この室を、1x10<sup>-6</sup> トール未満まで減圧し、純粋なアルゴンを再導入して固定圧力、典型的に16mT(ミリトール)を維持した。ターゲットに加えられたスパッタリング電圧は、

典型的に150Wであり、その結果、Al:Liフィルムについては約7.8A/秒の蒸着速度、Ag:Liフィルムについては22A/秒の蒸着速度が得られた。蒸着パラメーター、例えば、出力、蒸着時間を本研究においては変動させて所望のフィルム厚さを得た。単一の合金ターゲットからのDCスパッタリングが好ましいが、RFもまた代替の電源として使用でき、複数ターゲットの同時スパッタリングをプロセス処理量を高めるために使用できる。単一の合金の代わりにいくつかのターゲットの共スパッタリングを、合金陰極層の組成を調整するために利用することも理解される。

【0031】図1の態様が好ましいと信じられているが、正孔注入層103、正孔移送層104、及び電子移送層106を用いない装置も製造できることは、当業者に理解されるであろう。当業者は、発光層を、正孔移送機能及び電子移送機能を含むように選択することができ、そして陰極層が正孔注入層として機能できることを理解するであろう。このような場合、その装置は105を必要とするが、層103、104及び106を必要としない。

【0032】

【実施例】以下の例において、列挙した略号に相当する適切な構造及び作動パラメータについては表1を参照されたい。これらの表中、V(ボルト)とは、装置中に20mA/cm<sup>2</sup>を流すのに必要な電圧を意味し、L(cd/m<sup>2</sup>)とはこの条件下でOLED装置の輝度(luminance)を意味する。

【0033】

【表2】

比較例：蒸着 MgAg 陰極を有する OLED における緩衝層の効果

層	材料	例1 厚さ(nm)	例2 厚さ(nm)	例3 厚さ(nm)
陽極	ITO	42	42	42
HIL	CFx	1	1	1
HTL	NPB	75	75	75
EML	Alq	75	75	75
ETL	Alq	0	0	0
緩衝層1	LiF	0	0.4	0.4
緩衝層2	CuPc	0	0	20
陰極	MgAg	220	220	220
L(cd/m <sup>2</sup> )		488	482	20
V(ボルト)		6.2	6	11.3

【0034】蒸着したMgAg陰極については、例1及び例2の装置データから緩衝層1はOLEDの性能に大

きな影響は与えないことが判る。例3のでデータから、緩衝層2を配備すると、電圧が高く、輝度は極めて低い

ことから立証されるように、装置の性能は深刻な劣化を受けることが容易に判る。

【0035】

【表3】

比較例：スパッターAl:Li陰極を有するOLEDにおける緩衝層の効果

		例4	例5	例5A	例5B	例5C
層	材料	厚さ(nm)	厚さ(nm)	厚さ(nm)	厚さ(nm)	厚さ(nm)
陽極	ITO	42	42	42	42	42
HIL	CFx	1	1	1	1	1
HTL	NPB	75	75	75	75	75
EML	Alq	75	75	75	75	75
ETL	Alq	0	0	0	0	0
緩衝層1	LiF	0.4	0	0.4	0.5	1.0
緩衝層2	CuPc	0	20	20	20	20
スパッター 陰極	Al:Li (3重量%)	390	47	39	47	47
L(cd/m <sup>2</sup> )		165	358	482	465	470
V(ボルト)		10.3	7.8	6.2	6.1	6.3

【0036】スパッターAl:Li陰極については、例4及び例5の装置データから、単一の緩衝層、すなわち、緩衝層1又は緩衝層2では、高電圧及び低輝度から立証されるように、スパッター損傷を防止するのに効果的でないことが判る。例5A、5B及び5Cについての装置データに示されているように、緩衝層2層が組合わされると、低電圧及び高輝度から立証されるように、ス

パッター損傷を最小化した。これらの装置についてのOLED性能は、例2の蒸着MgAg陰極の性能とよく類似している。例5A、5B及び5Cについての装置データによれば、0.4nm～1.0nmの範囲の厚さは、OLED性能に有意な影響を与えないことが判る。

【0037】

【表4】

比較例：スパッターAl:Li 陰極を有する OLED における緩衝層の  
蒸着順序の効果

		例 6	例 7	例 8	例 9
層	材料	厚さ (nm)	厚さ (nm)	厚さ (nm)	厚さ (nm)
陽極	ITO	42	42	42	42
HIL	CFx	1	1	1	1
HTL	NPB	75	75	75	75
EML	Alq	75	75	75	75
ETL	Alq	0	0	0	0
緩衝層 1	LiF	0.5	0	1	0
緩衝層 2	CuPc	20	20	20	20
緩衝層 1	LiF	0	0.5	0	1
スパッター 陰極	Al:Li (3 重量%)	470	47	47	47
L (cd/m <sup>2</sup> )		465	374	470	382
V (ボルト)		6.1	7.5	6.3	7.4

【0038】例 6～例 9 の装置データから、緩衝層の蒸着順序は重要であることが判る。好ましい順序は、Alq 上に緩衝層 1、そして緩衝層 1 上に緩衝層 2 である。緩衝層の順序を反対にすると、比較的高い電圧及び低輝度により立証されるように、OLED 性能の劣化の原因となる。

【0039】

【表 5】

30

比較例：Al:Li のスパッタリング蒸着速度の効果

		例 10	例 11
層	材料	厚さ (nm)	厚さ (nm)
陽極	ITO	42	42
HIL	CFx	1	1
HTL	NPB	75	75
EML	Alq	75	75
ETL	Alq	0	0
緩衝層 1	LiF	4	4
緩衝層 2	CuPc	20	20
スパッター 陰極	Al:Li (3 重量%)	39	39
蒸着速度 A/秒		1.6	7.8
L (cd/m <sup>2</sup> )		478	482
V (ボルト)		6.4	6.2

【0040】例 10 及び例 11 の装置データから、陰極層の蒸着速度を 5 倍増加させても（スパッタリング出力を増加させることにより達成される）、電圧及び輝度がほとんど同じであることにより実証されるように、OLED 装置に影響を与えないことが判る。

【0041】

【表 6】

50

比較例：Ag:Li 陰極、緩衝層の厚さの効果

		例 13	例 14	例 15
層	材料	厚さ (nm)	厚さ (nm)	厚さ (nm)
陽極	ITO	42	42	42
HIL	GFx	1	1	1
HTL	NPB	75	75	75
EML	Alq	75	75	75
ETL	Alq	0	0	0
緩衝層 1	LiF	0	0.2	1.5
緩衝層 2	CuPc	20	20	20
スパッタ 陰極	Ag:Li (0.3 重量%)	44	44	44
L (cd/m <sup>2</sup> )		278	460	458
V (ボルト)		8.4	5.9	6.1

【0042】例13～例15の装置データから、Ag:Li 陰極は、Al:Li 陰極と同様に機能することが判る。例13の装置構造においては、緩衝層1が存在しないことが、OLED装置の劣化の原因となっている。このことは、両緩衝層を含有し、かつ低電圧で高い輝度を示す例15及び例16のデータにより立証される。例15及び例16の装置データは、緩衝層1の厚さが0.2 nm～1.5 nmの範囲であれば、OLEDの性能に大きな影響は与えないことを示している。

【0043】

【表7】

比較例：緩衝層の厚さの効果

		例 16	例 17	例 18
層	材料	厚さ (nm)	厚さ (nm)	厚さ (nm)
陽極	ITO	42	42	42
HIL	GFx	1	1	1
HTL	NPB	75	75	75
EML	Alq	75	40	40
ETL	Alq	0	0	0
緩衝層 1	LiF	0.5	0.5	0.4
緩衝層 2	CuPc	20	40	70
スパッタ 陰極	Al:Li (3 重量%)	47	39	47
L (cd/m <sup>2</sup> )		465	427	426
V (ボルト)		6.1	3.8	4.2

【0044】例16～例18の装置データは、20 nm～70 nmの範囲の緩衝層2の厚さは、装置の性能に影響することを示している。例17及び例18の装置は、低電圧装置であることに留意されたい。これらの2つの装置については、発光層は薄くそれらの性能はCuPc層の厚さに強く影響されない。それらの輝度は、例16の装置と比較して低い。これは、例16の装置が、低電圧装置の厚さの約2倍の厚さの発光層からなるからである。

【0045】

30 【表8】

## 例：ドーピング化 EML を有する OLED

		例 19	例 20		例 21	例 22
層	材料	厚さ (nm)	厚さ (nm)	材料	厚さ (nm)	厚さ (nm)
陽極	ITO	85	85	ITO	85	85
HIL	CFx	1	1	CFx	1	1
HTL	NPB	75	75	NPB	75	75
EML	Alq: C545T	37	37	ADN: TBP	37	37
ETL	Alq	37	37	Alq	37	37
緩衝層 1	LiF	0	0.4	LiF	0	0.4
緩衝層 2	CuPc	30	30	CuPc	20	20
スパッター 陰極	Al:Li (3 重量%)	47	47	Al:Li (3 重量%)	47	47
L (cd/m <sup>2</sup> )		1700	1835		290	326
V (ボルト)		6.8	5.9		8.3	7.6

【0046】例19及び例21から、緩衝層1が存在しないと、両緩衝層を有する装置20及び装置22とそれぞれ比較して、効率が低下することが判る。ドーピングした発光層についてもまた、スパッター損傷を最小化するためには2つの緩衝層を必要とすることが明らかに判る。このことは装置20及び22では、電圧が低く、輝度が高いことにより立証される。

【0047】

【表9】

## 例：ドーピング化 EML を有する OLED

		例 23	例 24
層	材料	厚さ (nm)	厚さ (nm)
陽極	ITO	85	85
HIL	CFx	1	1
HTL	NPB	75	75
EML	Alq: DGJTB	37	37
ETL	Alq	37	37
緩衝層 1	LiF	0	0.4
緩衝層 2	PbPc	20	30
スパッター 陰極	Al:Li (3 重量%)	47	47
L (cd/m <sup>2</sup> )		341	495
V (ボルト)		10.7	9.1

【0048】例23から、緩衝層1が存在しないと、両緩衝層を有する装置24と比較して、効率が低下することが判る。別のドーパントをドーピングした発光層を有するOLEDのスパッター損傷を最小化するためには2つの緩衝層を必要とすることが明らかに判る。このことは、装置24の低電圧及び高輝度により立証される。これらの例では、緩衝層2の材料は鉛フタロシアニンであることに留意されたい。

【図面の簡単な説明】

【図1】OLED装置の層構造の略図である。

30 【符号の説明】

100...OLED装置

101...基板

102...陽極

103...正孔注入層

104...正孔移送層

105...発光層

106...電子移送層

107...緩衝層1

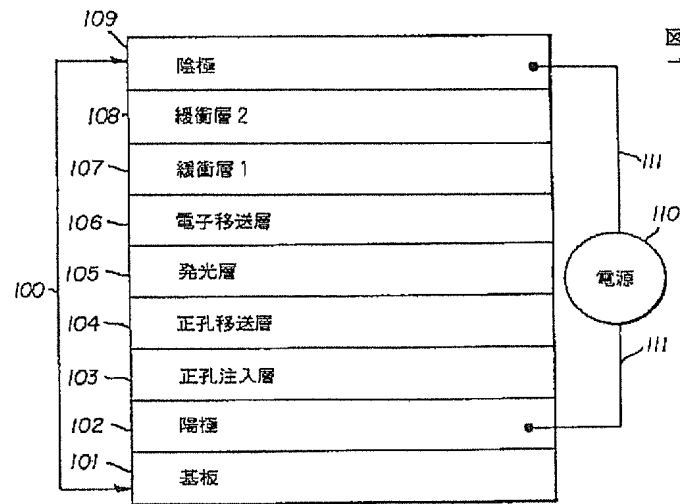
108...緩衝層2

40 109...陰極

110...電源

111...導電体

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョセフ ケー、マダシル  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク 14621,  
 ロチェスター、レイセスターシャー ロード  
 ド 164

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB15 AB18  
 CB01 DA01 DB03 EA02 EB00  
 FA01